



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 11 2004 002 347 T5 2006.11.02



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der

(87) Veröffentlichungs-Nr.: WO 2005/054362

in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 11 2004 002 347.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP2004/018342

(86) PCT-Anmeldetag: 02.12.2004

(87) PCT-Veröffentlichungstag: 16.06.2005

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 02.11.2006

(51) Int Cl. 8: C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/20 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

H01B 3/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2003-405643

04.12.2003

JP

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München

(71) Anmelder:

AUTONETWORKS Technologies, Ltd., Yokkaichi,
Mie, JP; Sumitomo Wiring Systems, Ltd.,
Yokkaichi, Mie, JP; Sumitomo Electric Industries,
Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

Hase, Tatsuya, Yokkaichi, Mie, JP

(54) Bezeichnung: Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung sowie ein isolierter Draht und ein Kabelbaum, bei denen diese eingesetzt wird

(57) Hauptanspruch: Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung, umfassend

- (A) ein unvernetztes Basisharz, das ein Propylenharz, welches 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält, und ein thermoplastisches Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt, umfaßt;
- (B) ein Metallhydrat;
- (C) ein gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel;
- (D) ein Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel; und
- (E) ein Metalloxid.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung und einen isolierten Draht und einen Kabelbaum, bei denen diese eingesetzt wird, und bezieht sich insbesondere auf eine unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung, die für ein isolierendes Überzugsmaterial für einen isolierten Draht geeignet ist, der in Bauteilen für ein Kraftfahrzeug, wie z.B. ein Auto, elektrische/elektronische Geräte, und dergleichen verwendet wird, und einen isolierten Draht und einen Kabelbaum, bei denen diese eingesetzt wird.

Stand der Technik

HINTERGRUNDTTECHNIK

[0002] Herkömmlich wird als isoliertes Überzugsmaterial für einen isolierten Draht, der zur Verdrahtung von Bauteilen für ein Kraftfahrzeug, wie z.B. ein Auto, elektrischen/elektronischen Geräten und dergleichen verwendet wird, im allgemeinen weit verbreitet ein Vinylchloridharz verwendet, das eine hervorragende Flammhemmung aufweist und in das zweckmäßig Additive, wie z.B. ein Weichmacher und ein Stabilisator, eingesetzt sind, und bei dem Einstellungen bezüglich der Arten und der Einmischmengen dieser Additive gemäß verschiedener erforderlicher Eigenschaften, einschließlich mechanischer Eigenschaften, wie z.B. Verschleißbeständigkeit, Zugfestigkeit und Zugdehnung, Flexibilität und Bearbeitbarkeit, vorgenommen werden.

[0003] Es besteht jedoch ein Problem dahingehend, daß das Vinylchloridharz, das als solches eine Flammhemmung aufweist, in dessen Molekülketten Halogenelemente umfaßt, so daß es im Fall eines Kraftfahrzeubrands oder bei der Verbrennung zur Entsorgung von elektrischen/elektronischen Geräten durch Müllverbrennung schädliche halogenhaltige Gase in die Atmosphäre freisetzt, was eine Umweltverschmutzung verursacht.

[0004] Unter diesen Umständen wurde kürzlich eine so genannte halogenfreie flammhemmende Harzzusammensetzung entwickelt, die unter Verwendung von Polyethylen, Polypropylen oder dergleichen als dessen Basisharz und Zugeben eines Metallhydrats, wie z.B. Magnesiumhydroxid, als flammhemmendes Mittel hergestellt wird. Dabei besteht jedoch der Nachteil, daß mechanische Eigenschaften, wie z.B. die Verschleißbeständigkeit beträchtlich verschlechtert werden, da die halogenfreie flammhemmende Harzzusammensetzung eine große Menge an Metallhydrat erfordert, die dieser als flammhemmendes Mittel zugesetzt wird.

[0005] Zur Beseitigung dieser Nachteile beschreibt z.B. das japanische Patentblatt Nr. 3280099 die Verwendung einer Mehrzahl von Polyolefinharzen und Kautschuken als Basisharz, in dem ferner eine spezifische funktionelle Gruppe in einer spezifischen Menge enthalten ist, so daß die Affinität zwischen dem Basisharz und dem Metallhydrat erhöht wird, um die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. die Verschleißbeständigkeit zu verbessern.

[0006] Wenn die allgemein bekannte halogenfreie flammhemmende Harzzusammensetzung, insbesondere eine unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung, als das isolierende Überzugsmaterial für einen isolierten Draht verwendet wird, werden jedoch die nachstehenden Probleme verursacht. Wenn genauer gesagt das isolierende Überzugsmaterial auf Flächen angewendet wird, die hohen Umgebungstemperaturen ausgesetzt sind, wie dem Motorraum eines Automobils, besteht das Problem, daß das isolierende Überzugsmaterial unabsichtlich schmilzt.

[0007] Wenn überdies das isolierende Überzugsmaterial für den isolierten Draht, das auf Flächen verwendet wird, die einer hohen Wärmebeständigkeit bedürfen; im allgemeinen der Vernetzung unterzogen wird, wie der Elektronenbestrahlungsvernetzung und der Silanvernetzung, besteht das Problem, daß die Herstellungskosten steigen, wenn bei einer solchen Vernetzung eine herkömmliche Ausrüstung eingesetzt wird.

[0008] Im allgemeinen ist es bei der Verwendung des isolierten Drahts in einem Automobil und dergleichen häufig der Fall, daß eine Mehrzahl isolierter Drähte in einem Bündel zusammengefaßt wird, so daß ein Drahtbündel erhalten wird, um das ein Schutzmaterial in verschiedenen Formen, wie z.B. als Band, Schlauch oder Folie, gehüllt wird, um das Drahtbündel als Kabelbaum zu verwenden.

[0009] Da die isolierten Drähte den Kabelbaum bilden, werden heutzutage nicht nur halogenfreie isolierte Drähte, bei denen als isolierende Überzugsmaterialien halogenfreie flammhemmende Harzzusammensetzung

gen verwendet werden, sondern erfahrungsgemäß in großem Ausmaß auch mit Vinylchlorid isolierte Drähte und dergleichen verwendet, bei denen Vinylchloridharz-Zusammensetzungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, als isolierende Überzugsmaterialien eingesetzt werden.

[0010] Daher ist die gemischte Verwendung der halogenfreien isolierten Drähte und der Vinylchlorid-isolierten Drähte nur schwer vollständig zu vermeiden. Es stellt sich jedoch heraus, daß die Verwendung der halogenfreien isolierten Drähte in Kontakt mit den Vinylchlorid-isolierten Drähten und dergleichen das Problem einer beträchtlichen Verschlechterung des isolierenden Überzugsmaterials für die halogenfreien isolierten Drähte in dem Drahtbündel verursacht, so daß dessen Wärmebeständigkeit verschlechtert wird.

[0011] Da ferner eine Vinylchloridharz-Zusammensetzung und dergleichen gewöhnlich als Basismaterial für das Kabelbaumschutzmaterial verwendet wird, das um das Drahtbündel gehüllt wird, hat sich herausgestellt, daß die Verwendung des halogenfreien isolierten Drahts in Kontakt mit einem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial und dergleichen das gleiche Problem verursacht.

[0012] Für die Ursachen der Probleme konnte kein detaillierter Mechanismus ermittelt werden. Die Probleme sind jedoch vermutlich darauf zurückzuführen, daß ein Antioxidationsmittel in dem isolierenden Überzugsmaterial, das aus der halogenfreien flammhemmenden Harzzusammensetzung besteht, in beträchtlicher Weise verbraucht wird, oder daß das Antioxidationsmittel selbst in den Vinylchlorid-isolierten Draht oder das Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial übergeht, wenn der Vinylchloridisolierte Draht, das Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial oder dergleichen mit dem halogenfreien isolierten Draht in Kontakt kommt. Jedenfalls besteht der Bedarf nach der sofortigen Lösung dieser Probleme, welche die Verschlechterung betreffen.

Aufgabenstellung

[0013] Folglich wurde die vorliegende Erfindung im Hinblick auf die vorstehend genannten Umstände gemacht und es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die vorstehend genannten Probleme zu lösen und eine unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung bereitzustellen, die eine ausreichende Flammhemmung, ausreichende mechanische Eigenschaften, Flexibilität und Bearbeitbarkeit und auch eine hervorragende Wärmebeständigkeit über einen langen Zeitraum aufweist, damit sie bei der Verwendung unter hohen Umgebungstemperaturen nicht schmilzt und sich selbst unter Verwendung in Kontakt mit einem Vinylchloridharzmaterial und dergleichen nicht verschlechtert.

[0014] Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe der Erfindung, einen halogenfreien isolierten Draht, bei dem die vorstehend beschriebene unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung als isolierendes Überzugsmaterial verwendet wird, und einen Kabelbaum, der den halogenfreien isolierten Draht umfasst, bereitzustellen.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0015] Zur Lösung der Aufgaben und gemäß der vorliegenden Erfindung, wie sie hier mit Ausführungsformen dargestellt und beschrieben ist, enthält eine erfindungsgemäße unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung (A) ein unvernetztes Basisharz, das ein Propylenharz, welches 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält, und ein thermoplastisches Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt, enthält, (B) ein Metallhydrat, (C) ein gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel, (D) ein Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel und (E) ein Metalloxid.

[0016] Das unvernetzte Basisharz enthält das Propylenharz bevorzugt zu 40 bis 90 Gew.-% und das thermoplastische Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt, zu 60 bis 10 Gew.-%.

[0017] Außerdem ist das thermoplastische Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt, vorzugsweise Polymethylpenten.

[0018] Dabei sind die bevorzugten Mischmengen der jeweiligen Bestandteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A), 30 bis 250 Gewichtsteile des Metallhydrats (B), 0,3 bis 15 Gewichtsteile des gehinderten phenolischen Antioxidationsmittels (C), 0,3 bis 30 Gewichtsteile des Schwefel enthaltenden Antioxidationsmittels (D) und 0,3 bis 30 Gewichtsteile des Metalloxids (E).

[0019] Darüber hinaus handelt es sich bei dem Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmittel (D) vorzugsweise um eine Imidazolverbindung.

[0020] Darüber hinaus ist das Metalloxid (E) vorzugsweise ein Oxid von mindestens einem Metall, das aus Zink (Zn), Aluminium (Al), Magnesium (Mg), Blei (Pb) und Zinn (Sn) ausgewählt ist.

[0021] Darüber hinaus ist das Metallhydrat (B) vorzugsweise Magnesiumhydroxid oder Aluminiumhydroxid.

[0022] Ein erfindungsgemäßer halogenfreier isolierter Draht umfaßt einen Leiter, der mit der vorstehend genannten unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzung überzogen ist.

[0023] Darüber hinaus umfaßt ein erfindungsgemäßer Kabelbaum ein Einfach-Drahtbündel, das nur die halogenfreien isolierten Drähte einschließt, oder ein gemischtes Drahtbündel, das mindestens die halogenfreien isolierten Drähte und Vinylchlorid-isolierte Drähte umfaßt, und ein Kabelbaumschutzmaterial zum Überziehen des Drahtbündels, bei dem eine halogenfreie Harzzusammensetzung, eine Vinylchloridharz-Zusammensetzung oder eine von der Vinylchloridharz-Zusammensetzung verschiedene Halogen-enthalternde Harzzusammensetzung als Basismaterial verwendet wird.

[0024] Durch die erfindungsgemäße unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung, die (A) unvernetztes Basisharz, welches das Propylenharz, das 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält, und das thermoplastische Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt, enthält, (B) das Metallhydrat, (C) das gehinderte phenolische Antioxidationsmittel, (D) das Schwefel-enthaltende Antioxidationsmittel und (E) das Metalloxid umfaßt, werden eine ausreichende Flammhemmung, mechanische Eigenschaften, Flexibilität und Bearbeitbarkeit bereitgestellt, ohne daß bei der Verbrennung Halogen-enthaltendes Gas freigesetzt wird, wobei gleichzeitig über einen langen Zeitraum eine hervorragende Wärmebeständigkeit bereitgestellt wird, so daß die unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nur schwer schmilzt, selbst wenn sie unter hohen Umgebungstemperaturen verwendet wird, und ihr Material selbst bei der Verwendung in Kontakt mit dem Vinylchloridharzmaterial und dergleichen nicht verschlechtert wird.

[0025] Darüber hinaus weisen der erfindungsgemäße halogenfreie isolierte Draht, bei dem die vorstehend beschriebene unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung als isolierendes Überzugsmaterial eingesetzt wird, und der erfindungsgemäße Kabelbaum, bei dem der halogenfreie isolierte Draht in dessen Kabelbündel vorliegt, eine ausreichende Wärmebeständigkeit über einen langen Zeitraum auf, da sich das isolierende Überzugsmaterial selbst in dem Fall der Verwendung des halogenfreien isolierten Drahts in Kontakt mit dem Vinylchlorid-isolierten Draht in dem Drahtbündel, mit dem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial, mit dem das Drahtbündel überzogen ist, oder mit einem von dem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial verschiedenen Halogen-enthaltenden Kabelbaumschutzmaterial nicht merklich verschlechtert. Überdies muß das isolierte Drahtmaterial für den Erhalt einer ausreichenden Wärmebeständigkeit keiner kostspieligen Vernetzung unterzogen werden.

[0026] Daher kann die Verwendung des halogenfreien isolierten Drahts und des Kabelbaums gemäß der vorliegenden Erfindung in einer Hochtemperaturumgebung nahe an einer Wärmequelle, wie z.B. in der Umgebung eines Kraftfahrzeugmotors, über einen langen Zeitraum bei niedrigen Kosten eine hohe Zuverlässigkeit sicherstellen.

BESTE WEISE ZUR DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0027] Nachstehend wird eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung detailliert beschrieben. Eine erfindungsgemäße unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung umfaßt (A) ein unvernetztes Basisharz (A), das ein Propylenharz, welches 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält, und ein thermoplastisches Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt (hierin nachstehend als ein „Harz mit hohen Schmelzpunkt“ bezeichnet), enthält, (B) ein Metallhydrat, (C) ein gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel, (D) ein Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel und (E) ein Metalloxid. Zunächst werden die jeweiligen Bestandteile der erfindungsgemäßen unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzung beschrieben.

[0028] In der vorliegenden Erfindung ist das Propylenharz in dem unvernetzten Basisharz (A) ein Propylenharz, welches 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält. Der Gehalt an Propylenmonomer beträgt bevorzugt 70 Gew.-% oder mehr, da hervorragende mechanische Eigenschaften bereitgestellt werden. Dabei kann das Propylenharz aus dem Propylenmonomer allein bestehen oder es kann zweckmäßig eine Art oder mehr als eine Art von Monomeren enthalten, die von dem Propylenmonomer verschieden ist bzw. sind.

[0029] Beispiele für die anderen Monomere sind Ethylen, alpha-Olefine (C3-C20), nicht konjugierte Polyene

und dergleichen.

[0030] Beispiele für das alpha-Olefin (C3-C20) sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 9-Methyl-1-decen, 11-Methyl-1-dodecen, 12-Ethyl-1-tetradecen und dergleichen. Darüber hinaus sind Beispiele für die vorstehend genannten nicht konjugierten Polyene Dicyclopentadien, Ethylidennorbornen und dergleichen.

[0031] Ferner ist es bezüglich des vorstehend genannten Propylenharzes bevorzugt, daß es eine Fließfähigkeit (MFR), gemessen gemäß JIS K 6758 (die Messung wird bei 230 °C unter einer Belastung von 2,16 kg durchgeführt), innerhalb eines Bereichs von 0,1 bis 7 g/10 Minuten, bevorzugt 0,3 bis 5 g/10 Minuten aufweist. Wenn die MFR unter 0,1 g/10 Minuten liegt, zeigt die Harzzusammensetzung eine Tendenz dahingehend, daß deren Fluidität abnimmt, und wenn die MFR über 7 g/10 Minuten beträgt, zeigt die Harzzusammensetzung eine Tendenz dahingehend, daß die mechanischen Eigenschaften und dergleichen verschlechtert werden.

[0032] Im Gegensatz dazu sind bezüglich des Harzes mit hohem Schmelzpunkt in (A) dem unvernetzten Basisharz die Fließfähigkeit (MFR), die Dichte und dergleichen nicht besonders eingeschränkt, und genauer benannt werden Polymethylpenten (mit einem Schmelzpunkt von 220 bis 240 °C) und dergleichen.

[0033] Überdies enthält das unvernetzte Basisharz (A) das Propylenharz bevorzugt in einem Bereich von 40 bis 90 Gew.-% und das Harz mit hohem Schmelzpunkt in einem Bereich von 60 bis 10 Gew.-%, bevorzugt aber das Propylenharz in einem Bereich von 50 bis 85 Gew.-% und das Harz mit hohem Schmelzpunkt in einem Bereich von 50 bis 15 Gew.-%. Der Grund hierfür ist, daß in einem Fall, in dem der Gehalt an Propylenharz kleiner als 40 Gew.-% ist, wahrscheinlich nicht ausreichende mechanische Eigenschaften erhalten werden und in einem Fall, in dem der Gehalt an dem Harz mit hohem Schmelzpunkt kleiner als 10 Gew.-% ist, keine ausreichende Wärmebeständigkeit erhalten wird.

[0034] Spezielle Beispiele für das Metallhydrat (B), das in der vorliegenden Erfindung als flammhemmendes Mittel verwendet wird, sind Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe oder mit Kristallwasser, wie z.B. Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Zirkoniumhydroxid, Magnesiumsilikathydrat, Aluminiumsilikathydrat, Magnesiumcarbonat und Hydrotalkit, die einzeln oder in einer Kombination verwendet werden können. Von diesen Verbindungen sind Magnesiumhydroxid und Aluminiumhydroxid besonders bevorzugt, da sie ein hohes Maß an Effektivität bezüglich der Flammhemmung und der Wärmebeständigkeit aufweisen und auch kostengünstig sind.

[0035] Dabei haben das vorstehend genannte Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid und dergleichen bevorzugt eine durchschnittliche Teilchengröße (d_{50}) innerhalb eines Bereichs von 0,4 bis 5,0 um, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2,0 um, obwohl sich die Teilchengrößen der Metallhydrate abhängig von der Art der Metallhydrate unterscheiden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in einem Fall, bei dem die durchschnittliche Teilchengröße kleiner als 0,4 um ist, eine Sekundärkohäsion zwischen Teilchen zu einer Tendenz dahingehend führen kann, die mechanischen Eigenschaften zu verschlechtern, und daß in einem Fall, bei dem die durchschnittliche Teilchengröße größer als 0,5 um ist, die mechanischen Eigenschaften verschlechtert werden, so daß eine Tendenz dahingehend auftritt, daß eine Oberflächenrauhigkeit verursacht wird, wenn die Harzzusammensetzung als isolierendes Überzugsmaterial verwendet wird.

[0036] Darüber hinaus kann das Metallhydrat (B) in der vorliegenden Erfindung einer Oberflächennachbehandlung unter Verwendung eines Nachbehandlungsmittels, wie z.B. einer Fettsäure, eines Fettsäuremetallsalzes, eines Silanhaftvermittlers und eines Titanhaftvermittlers unterworfen werden. Ferner kann unter Einsatz des oberflächenbehandelten Metallhydrats, ein Metallhydrat, das im Vorhinein der Oberflächennachbehandlung unter Verwendung eines Nachbehandlungsmittels unterzogen worden ist, in die Zusammensetzung eingemischt werden, oder ein nicht nachbehandeltes Metallhydrat kann zusammen mit dem Nachbehandlungsmittel in die Zusammensetzung eingemischt werden, so daß das nicht nachbehandelte Metallhydrat der Oberflächennachbehandlung unterworfen wird, wobei die Oberflächennachbehandlung nicht speziell beschränkt ist.

[0037] In der vorliegenden Erfindung sind Beispiele für das gehinderte phenolische Antioxidationsmittel (C) Pentaerythritoltetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]; Thiodiethylen-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid]]; Benzolpropansäure-3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-C7-C9-Seitenkettenalkylester; 2,4-Dimethyl-6-(1-methylpentadecyl)-phenol; Diethyl-[[3,5-bis(1,1-dimethyl-

ethyl)-4-hydroxyphenyl]methyl]phosphonat; 3,3',3",5,5',5"-Hexa-tert-butyl-a,a',a"--(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol; Calciumdiethylbis[[3,5-bis-1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]methyl]phosphonat]; 4,6-Bis(octylthiomethyl)-o-kresol; Ethylen-bis(oxyethylen)bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxym-tolyl)propionat]; Hexamethylenbis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]; 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion; 1,3,5-Tris[(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-xylyl)methyl]-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion; 2,6-tert-Butyl-4-(4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ylamino)phenol; 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol; 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol); 4,4'-Butylylidenbis(3-methyl-6-tert-butyl-phenol); 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-tert-butylphenol); 3,9-Bis[2-(3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl))-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)und dergleichen, die einzeln oder in einer Kombination verwendet werden können.

[0038] Von diesen sind Pentaerythritoltetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]; 3,3',3",5,5',5"-Hexa-tert-butyl-a,a',a"--(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol und 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion besonders bevorzugt.

[0039] Beispiele für das erfindungsgemäße Schwefel-enthaltende Antioxidationsmittel sind eine Imidazolverbindung, eine Thiazolverbindung, eine Sulfenamidverbindung, eine Thiuramverbindung, eine Dithiocarbamatverbindung, eine Xanthatverbindung und dergleichen, die einzeln oder in einer Kombination verwendet werden können. Ferner umfaßt die in der vorliegenden Erfindung angegebene Imidazolverbindung ein Schwefelatom (S).

[0040] Beispiele für die Imidazolverbindung sind 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptomethylbenzimidazol, 4-Mercaptomethylbenzimidazol, 5-Mercaptomethylbenzimidazol und dergleichen und Zinksalze davon.

[0041] Darüber hinaus sind Beispiele für die Thiazolverbindung 2-Mercaptobenzthiazol; Di-2-benzthiazoldisulfid; das Zinksalz von 2-Mercaptobenzthiazol; das Cyclohexylaminsalz von 2-Mercaptobenzthiazol; 2-(N,N-Diethylthiocarbamoylthio)benzthiazol; 2-(4'-Morpholinodithio)benzthiazol und dergleichen.

[0042] Darüber hinaus sind Beispiele für die Sulfenamidverbindung N-Cyclohexyl-2-benzthiazolsulfenamid; N-tert-Butyl-2-benzthiazolsulfenamid; N-Oxydiethylen-2-benzthiazolsulfenamid; N,N-Diisopropyl-2-benzthiazolsulfenamid; N,N'-Dicyclohexyl-2-benzthiazolsulfenamid und dergleichen.

[0043] Darüber hinaus sind Beispiele für die Thiuramverbindung Tetramethylthiurammonosulfid, Tetramethylthiuramdisulfid, Tetraethylthiuramdisulfid, Tetrabutylthiuramdisulfid, Dipentamethylthiuramtetrasulfid, Tetraakis(2-ethylhexyl)thiuramdisulfid und dergleichen.

[0044] Darüber hinaus sind Beispiele für die Dithiocarbamatverbindung Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkdiethylthiocarbamat, Zink-di-n-butylthiocarbamat, Zink-N-ethyl-N-phenyldithiocarbamat, Zink-N-penta-methyldithiocarbamat, Zinkdibenzylthiocarbamat und dergleichen.

[0045] Darüber hinaus sind Beispiele für die Xanthatverbindung Natriumisopropylxanthat, Zinkisopropylxanthat, Zinkbutylxanthat und dergleichen.

[0046] Von den vorstehend beschriebenen Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmitteln ist die Imidazolverbindung besonders bevorzugt und insbesondere sind 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptomethylbenzimidazol und das Zinksalz von 2-Mercaptomethylbenzimidazol bevorzugt.

[0047] In der vorliegenden Erfindung sind Beispiele für das Metalloxid (E) ein Oxid eines Metalls wie z.B. Zink (Zn), Aluminium (Al), Magnesium (Mg), Blei (Pb) und Zinn (Sn), ein Oxid einer Legierung der vorstehend genannten Metalle und dergleichen, die einzeln oder in einer Kombination eingesetzt werden können. Von diesen Oxiden ist das Oxid von Zink (Zn) besonders bevorzugt.

[0048] In der vorliegenden Erfindung sind bevorzugte Mischmengen der Bestandteile (A) bis (E), bezogen auf 100 Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A), 30 bis 250 Gewichtsteile des Metallhydrats (B), 0,3 bis 15 Gewichtsteile des gehinderten phenolischen Antioxidationsmittels (C), 0,3 bis 30 Gewichtsteile des Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmittels (D) und 0,3 bis 30 Gewichtsteile des Metalloxids (E).

[0049] Dabei sollte die Mischmenge des Metallhydrats (B) vorzugsweise nicht weniger als 30 Gewichtsteile betragen, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß eine ausreichende Flammhemmung nicht erhalten wird, und nicht mehr als 250 Gewichtsteile, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß ausreichende

mechanische Eigenschaften nicht erhalten werden. Eine stärker bevorzugte Mischmenge des Metallhydrats (B) liegt im Bereich von 50 bis 200 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A).

[0050] Darüber hinaus sollte die Mischmenge des gehinderten phenolischen Antioxidationsmittels (C) nicht weniger als 0,3 Gewichtsteile betragen, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß eine ausreichende Wärmebeständigkeit nicht erhalten wird, und nicht mehr als 15 Gewichtsteile, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß bei dessen Mischeffekt eine Sättigung auftritt, und eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß während des Gebrauchs ein Additiv zur Oberfläche der Zusammensetzung hin abgegeben wird. Eine stärker bevorzugte Mischmenge des gehinderten phenolischen Antioxidationsmittels (C) liegt im Bereich von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A).

[0051] Darüber hinaus sollte die Mischmenge des Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmittels (D) weniger als 0,3 Gewichtsteile betragen, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß eine ausreichende Wärmebeständigkeit nicht erhalten wird, und nicht mehr als 30 Gewichtsteile beträgt, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß bei dessen Mischeffekt eine Sättigung auftritt, und eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß während des Gebrauchs ein Additiv zur Oberfläche der Zusammensetzung hin abgegeben wird. Eine stärker bevorzugte Mischmenge des Schwefelenthaltenden Antioxidationsmittels (D) liegt im Bereich von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A).

[0052] Darüber hinaus sollte die Mischmenge des Metalloxids (E) nicht weniger als 0,3 Gewichtsteile betragen, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß eine ausreichende Wärmebeständigkeit nicht erhalten wird, und nicht mehr als 30 Gewichtsteile beträgt, da dann eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß bei dessen Mischeffekt eine Sättigung auftritt, und eine Tendenz dahingehend vorliegt, daß keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Eine stärker bevorzugte Mischmenge des Metalloxids (E) liegt im Bereich von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A).

[0053] Während die zwingenden Bestandteile (A) bis (E) der vorliegenden Erfindung vorstehend detailliert beschrieben worden sind, kann die erfindungsgemäße unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung gegebenenfalls zusammen mit einem Polyolefin oder Kautschuk als beliebigen Harzbestandteil verwendet werden. Beispiele für das Polyolefin sind Polyethylen niederer Dichte, das mit einem radikalischen Hochdruck-polymerisationsverfahren hergestellt wird, ein Ethylen-alpha-Olefin-Copolymer, ein Ethylen-Vinylester-Copolymer, ein Ethylen-alpha, beta-ungesättigtes Carbonsäurealkylester-Copolymer und dergleichen. Darüber hinaus sind Beispiele für den Kautschuk Ethylen-Propylen-Kautschuk, Butadienkautschuk, Isoprenkautschuk, Rohkautschuk, Nitrilkautschuk, Isobutylkautschuk und dergleichen. Diese Polyolefine und Kautschuke können allein oder in Kombination verwendet werden.

[0054] Beispiele für das alpha-Olefin-Copolymer, das für das Ethylen-alpha-Olefin-Copolymer verwendet wird, sind solche, die mit einem Nieder/Mitteldruckverfahren unter Verwendung eines Ziegler-Katalysators, eines Single-Site-Katalysators oder dergleichen, oder mit anderen bekannten Verfahren erhalten werden, und Beispiele für das alpha-Olefin sind Ethylen und alpha-Olefin (C3-C20) und insbesondere Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 9-Methyl-1-decen, 11-Methyl-1-dodecen, 12-Ethyl-1-tetradecen und dergleichen.

[0055] Beispiele für das Vinylestermonomer, das für das Ethylen-Vinylester-Copolymer verwendet wird, sind Vinylpropionat, Vinylacetat, Vinylcaproat, Vinylcaprylat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinyltrifluoracetat und dergleichen.

[0056] Beispiele für das alpha, beta-ungesättigte Carbonsäurealkylestermonomer, das für das Ethylen-alpha, beta-ungesättigte Carbonsäurealkylester-Copolymer verwendet wird, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat und dergleichen.

[0057] Beispiele für den Ethylen-Propylen-Kautschuk sind ein statistisches Copolymer, das vorwiegend aus Ethylen und Propylen zusammengesetzt ist, ein statistisches Copolymer, das vorwiegend aus Ethylen und Propylen zusammengesetzt ist, dem ein Dien-Monomer, wie z.B. Dicyclopentadien und Ethylidennorbornen als dritter Bestandteil zugesetzt worden ist, und dergleichen.

[0058] Beispiele für den Butadienkautschuk, bei dem es sich um ein Copolymer handelt, das Butadien als Komponente enthält, sind ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer, ein Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol-Copolymer,

bei dem es sich um ein hydriertes oder partiell hydriertes Derivat des Styrol-Butadien-Blockcopolymers handelt, 1,2-Polybutadien, ein Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol-Copolymer, ein modifizierter Butadienkautschuk mit einer Kern-Hülle-Struktur und dergleichen.

[0059] Beispiele für den Isoprenkautschuk, bei dem es sich um ein Copolymer handelt, das Isopren als Komponente enthält, sind ein Styrol-Isopren-Blockcopolymer, ein Styrol-Ethylen-Isopren-Styrol-Copolymer, bei dem es sich um ein hydriertes oder partiell hydriertes Derivat des Styrol-Isopren-Blockcopolymers handelt, ein Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Styrol-Ethylen-Isopren-Styrol-Copolymer, ein modifizierter Isoprenkautschuk mit einer Kern-Hülle-Struktur und dergleichen.

[0060] Dabei wird das vorstehend beschriebene Polyolefin oder der vorstehend beschriebene Kautschuk im Bereich von 0 bis 70 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A), eingesetzt. Eine Mischmenge von Polyolefin oder Kautschuk, welche die obere Grenze übersteigt, ist nicht bevorzugt, da dies zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und dergleichen führen kann.

[0061] Zusätzlich können in die erfindungsgemäße unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung gegebenenfalls andere Additive eingemischt werden, so lange die physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung nicht beeinträchtigt werden.

[0062] Insbesondere können Additive und dergleichen, die im allgemeinen für ein Harzformmaterial verwendet werden, wie z.B. ein anorganischer Füllstoff, andere Antioxidationsmittel, als die vorstehend beschriebenen, ein Metaldeaktivator (Kupferinhibitor), ein UltraviolettabSORPTIONSMittel, ein Ultraviolettschutzmittel, ein flammhemmendes Hilfsmittel, ein Verarbeitungshilfsmittel (Gleitmittel, Wachs und dergleichen), und Kohlenstoff und andere Farbgebungspigmente eingemischt werden, wobei diese nicht hierauf beschränkt sind.

[0063] Beispielsweise ermöglicht das Einmischen des anorganischen Füllstoffs als Additiv die Verminderung der einzumischenden Menge des Metallhydrats (B), bei dem es sich um das flammhemmende Mittel handelt, sowie die Bereitstellung anderer Eigenschaften. Beispiele für den anorganischen Füllstoff sind insbesondere Calciumsulfat, Calciumsilikat, Ton, Diatomeenerde, Talk, Silikatsand, Glaspulver, Eisenoxid; Graphit, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid, Siliziumdioxid, Bormitrid, Aluminiumnitrid, Ruß, Glimmer, Glasplättchen, Sericit, Pyrophyllit, Shirasu-Kügelchen, Glaskügelchen, Bimsstein, Glasfasern, Kohlenstofffasern, Faserkristalle, Graphitfasern, Siliziumcarbidfasern, Asbest, Wollastonit und dergleichen.

[0064] Bezüglich der erfindungsgemäßen unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzung kann außerdem in dessen unvernetztes Basisharz eine funktionelle Gruppe, die allgemein zur Verbesserung verschiedener physikalischer Eigenschaften verwendet wird, eingeführt werden, da diese die Flammhemmung und die Wärmebeständigkeit, bei denen es sich um die essentiellen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung handelt, nicht beeinträchtigt. Beispiele für die funktionelle Gruppe sind speziell eine Carbonsäuregruppe, eine Säure-anhydridgruppe, eine Epoxygruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, eine cyclische Alkenyliminoethergruppe, eine Silangruppe und dergleichen.

[0065] Das Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzung ist nicht speziell beschränkt und es können bekannte Herstellungsverfahren angepasst werden. Beispielsweise kann die Zusammensetzung durch Mischen der zwingenden Bestandteile (A) bis (E) und der vorstehend beschriebenen optionalen Harzbestandteile und Additive und Trockenmischen dieser Komponenten unter Verwendung eines gewöhnlichen Trommelmischers und dergleichen, oder Schmelzen und Kneten dieser Komponenten, um sie einheitlich zu dispergieren, unter Verwendung eines gewöhnlichen Kneters, wie z.B. eines Banbury-Mischers, eines Druckkneters, eines Knetextruders, eines Doppel-schneckenextruders und einer Walze hergestellt werden.

[0066] Als nächstes wird die Wirkung der erfindungsgemäßen unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzung detailliert beschrieben.

[0067] Die unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung mit dem vorstehend beschriebenen Aufbau, die das unvernetzte Basisharz (A), welches das Propylenharz, das 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält, und das Harz mit hohem Schmelzpunkt enthält, das Metallhydrat (B), das gehinderte phenolische Antioxidationsmittel (C), das Schwefel-enthaltende Antioxidationsmittel (D) und das Metalloxid (E) enthält, weist eine ausreichende Flammhemmung, mechanische Eigenschaften, wie z.B. Verschleißbeständigkeit, Zugfestigkeit und Zugdehnung, Flexibilität und Bearbeitbarkeit auf, wobei bei der Verbrennung kein Halogen-enthaltendes Gas emittiert wird und bietet gleichzeitig eine hervorragende Wärmebeständigkeit über ei-

nen langen Zeitraum, da die unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nur schwer schmilzt, wenn sie bei einer hohen Umgebungstemperatur verwendet wird und das Material nicht verschlechtert wird, wenn es in Kontakt mit dem Vinylchloridharzmaterial und dergleichen verwendet wird. Dabei weisen die jeweiligen Eigenschaften eine hervorragende Ausgewogenheit auf, so lange die jeweiligen Bestandteile innerhalb der vorstehend genannten speziellen Bereiche gemischt werden.

[0068] Insbesondere in einem Fall, bei dem die unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung als isolierendes Überzugsmaterial für halogenfreie isolierte Drähte eingesetzt wird, die in Kontakt mit Vinylchlorid-isolierten Drähten in einem Drahtbündel oder mit einem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial, welches das Drahtbündel überzieht, verwendet werden, verschlechtert sich das isolierende Überzugsmaterial für die halogenfreien isolierten Drähte nicht wesentlich und stellt über einen langen Zeitraum eine ausreichende Wärmebeständigkeit bereit, selbst wenn es nicht vernetzt wurde.

[0069] Dabei ist es in der vorliegenden Erfindung sehr wichtig, daß das gehinderte phenolische Antioxidationsmittel (C), das Schwefel enthaltende Antioxidationsmittel (D) und das Metalloxid (E) gemeinsam in dem unvernetzten Basisharz (A) enthalten sind, welches das Propylenharz und das Harz mit hohem Schmelzpunkt umfaßt, welches das Metallhydrat (B) enthält.

[0070] Mit anderen Worten, der vorstehend beschriebene, einzigartige Vorteil der vorliegenden Erfindung wird selbst in einem Fall nicht bereitgestellt, bei dem die beiden Bestandteile gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel (C) und Schwefelenthaltendes Antioxidationsmittel (D) in dem unvernetzten Basisharz (A) enthalten sind, welches das Metallhydrat (B) enthält, und schon gar nicht in einem Fall, bei dem das gehinderte phenolische Antioxidationsmittel (C) allein darin enthalten ist, sondern nur dann, wenn die drei Bestandteile gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel (C), Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel (D) und Metalloxid (E) darin enthalten sind.

[0071] Diesbezüglich ist allgemein bekannt, daß die kombinierte Verwendung eines phenolischen Antioxidationsmittels und eines Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmittels für ein Kautschukmaterial bei der Verwendung bezüglich der Leistungsmerkmale bei hoher Temperatur einen synergistischen Effekt mit sich bringt. Bei dem unvernetzten Basisharz der vorliegenden Erfindung, welches das Propylenharz und das Harz mit hohem Schmelzpunkt umfaßt, die vollkommen andere Molekülstrukturen aufweisen, wird der synergistische Effekt, der in dem Kautschukmaterial auftritt, lediglich durch die kombinierte Verwendung des gehinderten phenolischen Antioxidationsmittels (C) und des Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmittels (D) überhaupt nicht erwartet.

[0072] Wenn andererseits zusätzlich zu dem gehinderten phenolischen Antioxidationsmittel (C) und dem Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmittel (D) das Metalloxid (E) in dem Basisharz vorliegt, verschlechtert sich das Material selbst im Fall des unvernetzten Basisharzes, welches das Propylenharz und das Harz mit hohem Schmelzpunkt wie vorstehend enthält, über einen langen Zeitraum offensichtlich nicht, so daß die Wärmebeständigkeit verbessert wird.

[0073] Obwohl ein detaillierter Mechanismus noch nicht gefunden wurde, wird bezüglich der erfindungsgemäß unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzung angenommen, daß das Metalloxid (E) als Katalysator für das Schwefel-enthaltende Antioxidationsmittel (D) agiert, wodurch auch in dem unvernetzten Basis harz, welches das Propylenharz und das Harz mit hohem Schmelzpunkt umfaßt, ein synergistischer Effekt und dergleichen durch das gehinderte phenolische Antioxidationsmittel (C) und das Schwefel-enthaltende Antioxidationsmittel (D) erzeugt wird, so daß der vorstehend beschriebene einzigartige Vorteil der vorliegenden Erfindung erhalten wird. Überdies kann die unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung aufgrund dessen, daß das Harz mit hohem Schmelzpunkt darin enthalten ist (ein thermoplastisches Harz mit einem Schmelzpunkt von 180 °C oder mehr) nur schwer geschmolzen werden, wenn sie kontinuierlich hohen Umgebungstemperaturen ausgesetzt ist, und zeigt hervorragende Wärmeverformungsbeständigkeit.

[0074] Im folgenden wird der Aufbau eines erfindungsgemäß halogenfreien isolierten Drahts und eines erfindungsgemäß Kabelbaums beschrieben.

[0075] Der erfindungsgemäß halogenfreie isolierte Draht ist ein Draht, bei dem die vorstehend beschriebene unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung als isolierendes Überzugsmaterial verwendet wird. Bezuglich des Aufbaus des halogenfreien isolierten Drahts kann ein Leiter direkt mit dem isolierenden Überzugsmaterial überzogen werden, oder ein anderes Zwischenmaterial, wie z.B. ein abgeschirmter Leiter und ein weiterer Isolator, kann zwischen dem Leiter und dem isolierenden Überzugsmaterial angeordnet sein.

[0076] Darüber hinaus sind der Durchmesser, das Material und dergleichen des Leiters nicht speziell beschränkt und diese können gemäß dem Gebrauch zweckmäßig festgelegt werden. Die Dicke des isolierenden Überzugsmaterials ist ebenfalls nicht speziell beschränkt und kann unter Berücksichtigung des Leiterdurchmessers und dergleichen zweckmäßig festgelegt werden.

[0077] Bezuglich des Verfahrens zur Herstellung des vorstehend beschriebenen halogenfreien isolierten Drahts kann dieser durch Extrusionsüberziehen des Leiters mit der erfindungsgemäßen unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzung, die durch Schmelzen und Kneten unter Verwendung eines allgemein verwendeten Kneters, wie z.B. eines Banbury-Mischers, eines Druckkneters und einer Walze erhalten wird, unter Verwendung einer allgemein eingesetzten Extrusionsformvorrichtung und dergleichen hergestellt werden, wobei das Verfahren nicht speziell beschränkt ist.

[0078] Andererseits wird der erfindungsgemäße Kabelbaum durch Überziehen eines Einfach-Drahtbündels, das nur aus den vorstehend beschriebenen halogenfreien isolierten Drähten besteht, oder eines gemischten Drahtbündels, das mindestens aus den vorstehend beschriebenen halogenfreien isolierten Drähten und Vinylchlorid isolierten Drähten besteht, mit einem Kabelbaumschutzmaterial hergestellt.

[0079] Dabei wird bei dem Vinylchlorid-isolierten Draht, auf den in der vorliegenden Erfindung Bezug genommen wird, eine Vinylchlorid-Harzzusammensetzung als isolierendes Überzugsmaterial eingesetzt. Dabei bezieht sich der Begriff „Vinylchloridharz“ auf ein Harz, das vorwiegend aus einem Vinylchloridmonomer zusammengesetzt ist, und dieses Harz kann ein Homopolymer von Vinylchlorid oder ein Copolymer mit einem anderen Monomer sein. Spezielle Beispiele für das Vinylchloridharz sind Polyvinylchlorid, ein Ethylen-Vinylchlorid-Copolymer, ein Propylen-Vinylchlorid-Copolymer und dergleichen.

[0080] Abgesehen von dem isolierenden Überzugsmaterial werden der Aufbau des Vinylchlorid-isolierten Drahts und ein Verfahren zur Herstellung des Drahts nicht beschrieben, da sie nahezu mit denjenigen identisch sind, die bezüglich des vorstehend beschriebenen halogenfreien isolierten Drahts angegeben worden sind.

[0081] Darüber hinaus ist das Einfach-Drahtbündel, auf das in der vorliegenden Erfindung Bezug genommen wird, ein Drahtbündel, das durch Zusammenfassen nur der vorstehend beschriebenen halogenfreien isolierten Drähte zu einem Bündel erzeugt wird, während das gemischte Drahtbündel, das mindestens die vorstehend beschriebenen halogenfreien isolierten Drähte und die Vinylchlorid-isolierten Drähte umfaßt; ein Drahtbündel ist, das durch Zusammenfassen dieser gemischten isolierten Drähte zu einem Bündel erzeugt wird. Dabei kann die Anzahl der Drähte, die in dem Einfach-Drahtbündel bzw. dem gemischten Drahtbündel enthalten sind, willkürlich festgelegt werden und ist nicht speziell beschränkt.

[0082] Darüber hinaus überzieht das Kabelbaumschutzmaterial, auf das in der vorliegenden Erfindung Bezug genommen wird, das Drahtbündel, das durch Zusammenfassen einer Mehrzahl von isolierten Drähten erzeugt wird, so daß es das innen liegende Drahtbündel vor der äußeren Umgebung und dergleichen schützt.

[0083] In der vorliegenden Erfindung wird als Basismaterial, welches das Kabelbaumschutzmaterial bildet, eine halogenfreie Harzzusammensetzung, eine Vinylchlorid-Harzzusammensetzung oder eine Halogen-enthaltende Harzzusammensetzung, die von der Vinylchlorid-Harzzusammensetzung verschieden ist, verwendet.

[0084] Als halogenfreie Harzzusammensetzung kann eine flammhemmende Polyolefinharzzusammensetzung, die durch Zusetzen verschiedener Additive, wie z.B. eines halogenfreien flammhemmenden Mittels, zu einem Polyolefin, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen und einem Propylen-Ethylen-Copolymer, hergestellt wird, die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung oder dergleichen verwendet werden.

[0085] Darüber hinaus kann als Vinylchlorid-Harzzusammensetzung eine Harzzusammensetzung verwendet werden, die vorstehend bezüglich des Vinylchlorid-isolierten Drahtmaterials beschrieben worden ist.

[0086] Darüber hinaus ist ein Beispiel für die Halogen-enthaltende Harzzusammensetzung, die von der Vinylchlorid-Harzzusammensetzung verschieden ist, eine Zusammensetzung, die durch Zusetzen verschiedener Additive, wie z.B. eines Halogenenhaltenden flammhemmenden Mittels, zu dem vorstehend beschriebenen Polyolefin hergestellt wird, und dergleichen.

[0087] Darüber hinaus kann als Kabelbaumschutzmaterial ein Material, das ein bandförmiges Basismaterial aufweist, bei dem auf mindestens einer Seite davon ein Haftmittel aufgebracht ist, ein Material, das ein Basis-

material aufweist, das schlauchförmig, blattförmig oder dergleichen ist, ausgewählt werden, das gemäß dem Gebrauch zweckmäßig eingesetzt wird.

[0088] Der erfindungsgemäße Kabelbaum umfaßt eine Vielzahl der nachstehend beschriebenen Kabelbäume, hergestellt durch die Kombinierung der verschiedenen vorstehend beschriebenen Kabelbündel und der verschiedenen vorstehend beschriebenen Kabelbaumschutzmaterialien.

[0089] Insbesondere umfaßt der erfindungsgemäße Kabelbaum einen Kabelbaum, der durch Überziehen des Einfach-Drahtbündels, das nur aus den halogenfreien isolierten Drähten besteht, mit dem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial hergestellt wird, einen Kabelbaum, der durch Überziehen des Einfach-Drahtbündels, das nur aus den halogenfreien isolierten Drähten besteht, mit dem halogenfreien Kabelbaumschutzmaterial hergestellt wird, einen Kabelbaum, der durch Überziehen des Einfach-Drahtbündels, das nur aus den halogenfreien isolierten Drähten besteht, mit dem Halogen-enthaltenden Kabelbaumschutzmaterial hergestellt wird, einen Kabelbaum, der durch Überziehen des gemischten Drahtbündels, das mindestens aus den halogenfreien isolierten Drähten und den Vinylchlorid-isolierten Drähten besteht, mit dem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial hergestellt wird, einen Kabelbaum, der durch Überziehen des gemischten Drahtbündels, das mindestens aus den halogenfreien isolierten Drähten und den Vinylchlorid-isolierten Drähten besteht, mit dem halogenfreien Kabelbaumschutzmaterial hergestellt wird, und einen Kabelbaum, der durch Überziehen des gemischten Drahtbündels, das mindestens aus den halogenfreien isolierten Drähten und den Vinylchlorid-isolierten Drähten besteht, mit dem Halogenenthaltenden Kabelbaumschutzmaterial hergestellt wird.

[0090] Als nächstes wird die Wirkung des erfindungsgemäßen halogenfreien isolierten Drahts und des erfindungsgemäßen Kabelbaums beschrieben.

[0091] Bei dem erfindungsgemäßen halogenfreien isolierten Draht und dem erfindungsgemäßen Kabelbaum, bei dem das Drahtbündel den halogenfreien isolierten Draht umfaßt, verschlechtert sich das isolierende Überzugsmaterial selbst dann nicht beträchtlich, wenn der halogenfreie isolierte Draht in Kontakt mit dem Vinylchloridisolierten Draht in dem Drahtbündel oder in Kontakt mit dem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial, welches das Drahtbündel überzieht, oder in Kontakt mit dem Halogen-enthaltenden Kabelbaumschutzmaterial, das von dem Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial verschieden ist, steht, so daß die Wärmebeständigkeit in ausreichender Weise über einen langen Zeitraum bereitgestellt wird. Überdies muß das isolierte Drahtmaterial für den Erhalt einer ausreichenden Wärmebeständigkeit keiner kostspieligen Vernetzung unterzogen werden.

[0092] Daher kann die Verwendung des erfindungsgemäßen halogenfreien isolierten Drahts und des erfindungsgemäßen Kabelbaums in Bereichen, die kontinuierlich hohen Umgebungstemperaturen ausgesetzt sind, wie z.B. dem Motorraum eines Kraftfahrzeuges, eine hohe Zuverlässigkeit bei geringen Kosten über einen langen Zeitraum sicherstellen.

Ausführungsbeispiel

[0093] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung speziell unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben, wobei die vorliegende Erfindung jedoch nicht darauf beschränkt ist.

(Testmaterialien, Hersteller und dergleichen)

[0094] Die in den Beispielen verwendeten Testmaterialien sind zusammen mit den Herstellern, Handelsbezeichnungen, Werten physikalischer Eigenschaften und dergleichen angegeben. Überdies sind einige von ihnen, die hierin verwendet werden, in einem Labor synthetisiert worden.

(A) Unvernetztes Basisharz:

- (a1) Polypropylen [Hersteller: Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „E-150GM“, MFR = 0,5 g/10 min];
- (a2) Polypropylen [Hersteller: Japan Polychem Corporation, Handelsbezeichnung: „BC8“, MFR = 1,8 g/10 min]; und
- (a'1) Polymethylpenten [Hersteller: Mitsui Chemicals, Inc., Handelsbezeichnung: „MX002“]

(B) Metallhydrat:

- (b1) Magnesiumhydroxid [Hersteller Martinswerk GmbH, Handelsbezeichnung: „MAGNIFIN H10“, durch-

schnittliche Teilchengröße: 1,0 um];

(b2) Magnesiumhydroxid [Hersteller: Showa Denko K.K., Handelsbezeichnung: „HIGILITE H42“, durchschnittliche Teilchengröße: 1,0 μm];

(b3) Magnesiumhydroxid [Reagenz, durchschnittliche Teilchengröße: 0,5 μm];

(b4) Magnesiumhydroxid [Reagenz, durchschnittliche Teilchengröße: 5,0 μm];

(b5) Magnesiumhydroxid [Reagenz, durchschnittliche Teilchengröße: 0,3 μm]; und

(b6) Magnesiumhydroxid [Reagenz, durchschnittliche Teilchengröße: 8,0 μm].

(C) Gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel:

(c1) Hersteller: Ciba Specialty Chemicals Inc., Handelsbezeichnung: „Irganox 1010“;

(c2) Hersteller: Ciba Specialty Chemicals Inc., Handelsbezeichnung: „Irganox 3114“;

(c3) Hersteller: Ciba Specialty Chemicals Inc., Handelsbezeichnung: „Irganox 1076“;

(c4) Hersteller: Asahi Denko Co. Ltd., Handelsbezeichnung: „ADK AO-80“;

(D) Schwefel enthaltendes Antioxidationsmittel:

(d1) 2-Mercaptobenzimidazol [Hersteller: Ouchishinko Chemical Industrial Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „NOCRAC MB“];

(d2) 2-Mercaptomethylbenzimidazol [Hersteller: Ouchishinko Chemical Industrial Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „NOCRAC MMB“]; und

(d3) Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol [Hersteller: Ouchishinko Chemical Industrial Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „NOCRAC MBZ“];

(E) Metalloxid:

(e1) Zinkoxid (Zinkblume) [Hersteller: Hakusui Tech Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „Zinc Oxide JIS2“].

Andere Bestandteile:

(x1) Hersteller: Asahi Kasei Chemicals Corporation, Handelsbezeichnung: „Tuftec N 1041“;

(x2) Hersteller: Asahi Kosei Chemicals Corporation, Handelsbezeichnung: „Tuftec M1913“;

(x3) Hersteller: Kraton Polymers Japan Ltd., Handelsbezeichnung: „FG1901X“;

(x4) Hersteller: Asahi Kosei Chemicals Corporation, Handelsbezeichnung: „Tuftec N 1053“;

(x5) Hersteller: DuPont Mitsui Polymers Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „HPR VR103“; und

(y1) Hersteller: Ciba Specialty Chemicals Inc., Handelsbezeichnung: „Irganox M D 1024“.

(x1) bis (x3) sind ein Polyolefin oder ein Kautschuk und (y1) ist ein Metalldeaktivator.

Vinylchlorid-isoliertes Drahtmaterial und Vinylchlorid-Kabelbaumschutzmaterial:

Polyvinylchloridharz [Hersteller: Toso Corporation, Handelsbezeichnung: „4000M3“, Polymerisationsgrad: 1300];

Diisononylphthalat (DINP) [Hersteller: Dai Nippon Ink and Chemicals Incorporated, Handelsbezeichnung: „Monocizer DINP“];

Diocetylphthalat (DOP) [Hersteller: Dai Nippon Ink and Chemicals Incorporated, Handelsbezeichnung: „Monocizer DOP“];

Calciumcarbonat, schwer [Hersteller: Maruo Calcium Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „Super #1700“];

Calcium-Zink-Stabilisator [Hersteller: Sakai Chemical Industry Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „OW 800“];

Styrol-Butadien-Kautschuk [Hersteller: JSR Corporation, Handelsbezeichnung: „1013N“];

Rohkautschuk [RSS #2];

Zinkoxid [Hersteller: Hakusui Tech Co., Ltd., Handelsbezeichnung: „Zinc Oxide JIS2“]; und

Kolophoniumharz [Hersteller: Arakawa Chemical Industries, Ltd., Handelsbezeichnung: „Ester Gum H“].

Herstellung einer Zusammensetzung und eines isolierten Drahts

[0095] Als erstes wurden durch Mischen der jeweiligen Bestandteile, die in den nachstehenden Tabellen angegeben sind, bei einer Mischtemperatur von 25 °C unter Verwendung eines Doppelwellenketters und Pelleterien des Gemisches unter Verwendung einer Pelletiervorrichtung Zusammensetzungen gemäß den vorliegenden Beispielen und Zusammensetzungen gemäß Vergleichsbeispielen erhalten. Dann wurden durch Extrusionsüberziehen von Leitern (Querschnittsfläche: 0,5 mm^2), bei denen es sich um verdrillte Weichkupferdrähte

handelte, die durch Verdrillen von sieben Weichkupferdrähten erhalten wurden, mit den erhaltenen Zusammensetzungen in einer Dicke von 0,28 mm unter Verwendung eines 50 mm-Extruders halogenfreie isolierte Drähte gemäß den vorliegenden Beispielen und halogenfreie isolierte Drähte gemäß den Vergleichsbeispielen hergestellt.

[0096] Als nächstes wurden 100 Gewichtsteile Polyvinylchloridharz (Polymerisationsgrad: 1300) mit 40 Gewichtsteilen DINP (Diisononylphthalat) als Weichmacher, 20 Gewichtsteilen Calciumcarbonat, schwer, als Füllstoff und 5 Gewichtsteilen Calcium-Zink-Stabilisator als Stabilisator bei 180 °C unter Verwendung einer offenen Walze gemischt und unter Verwendung einer Pelletiervorrichtung pelletiert, so daß Polyvinylchloridharzverbindungen gebildet wurden. Mit den Verbindungen wurden Leiter (Querschnittsfläche: 0,5 mm²), bei denen es sich um verdrillte Weichkupferdrähte handelte, die durch Verdrillen von sieben Weichkupferdrähten erhalten wurden, unter Verwendung eines 50 mm-Extruders in einer Dicke von 0,28 mm extrusionsüberzogen und Vinylchlorid-isolierte Drähte wurden hergestellt.

(Herstellung eines Kabelbaums)

[0097] Als nächstes wurden unter Verwendung der erhaltenen halogenfreien isolierten Drähte gemäß den vorliegenden Beispielen, der erhaltenen halogenfreien isolierten Drähte und Vinylchlorid-isolierten Drähte gemäß den Vergleichsbeispielen Kabelbäume hergestellt. Insbesondere wurden die Kabelbäume durch Herstellen von gemischten Kabelbündeln, in denen eine beliebige Anzahl von halogenfreien isolierten Drähten und eine beliebige Anzahl von Vinylchlorid-isolierten Drähten gemischt wurden, und Wickeln von Bändern, die auf der Rückseite mit einem Haftmittel versehen waren, um die Bündel als Kabelbaumschutzmaterialien hergestellt.

[0098] Dabei wurde das Band, das auf der Rückseite mit einem Haftmittel versehen war, derart hergestellt, daß eine Haftsicht mit einer Dicke von 0,02 mm als Haftmittel auf einer einzelnen Oberfläche eines Basismaterials, das aus Polyvinylchloridharzverbindungen bestand, bereitgestellt wurde, und die Dicke des gesamten Bands, das auf der Rückseite mit einem Haftmittel versehen war, auf 0,13 mm eingestellt wurde. Dabei wurden die Polyvinylchlorid-Harzverbindungen, die als Material für das Band, das auf der Rückseite mit einem Haftmittel versehen war, verwendet wurden, durch Mischen von 100 Gewichtsteilen Polyvinylchloridharz (Polymerisationsgrad: 1300) mit 60 Gewichtsteilen DOP (Diocetylphthalat) als Weichmacher, 20 Gewichtsteilen Calciumcarbonat schwer als Füllstoff und 5 Gewichtsteilen Calcium-Zink-Stabilisator als Stabilisator hergestellt. Darüber hinaus wurde das verwendete Haftmittel durch Mischen von 70 Gewichtsteilen Styrol-Butadien-Kautschuk mit 30 Gewichtsteilen Rohkautschuk, 20 Gewichtsteilen Zinkoxid und 80 Gewichtsteilen Kollophoniumharz hergestellt.

[Testverfahren]

[0099] Die jeweiligen isolierten Drähte, die in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellt worden sind, wurden einem Flammhemmtest, einem Zugdehnungstest, einem Zugfestigkeitstest, einem Verschleißbeständigkeitstest, einem Flexibilitätstest, einem Bearbeitbarkeitstest, einem Wärmebeständigkeitstest A und einem Wärmebeständigkeitstest C unterzogen, während die isolierten Drähte in dem Kabelbaum einem Wärmebeständigkeitstest B unterzogen wurden. Nachstehend werden die jeweiligen Testverfahren und die jeweiligen Bewertungsverfahren beschrieben.

(Flammhemmtest)

[0100] Der Flammhemmtest wurde gemäß JASO D611-94 durchgeführt. Insbesondere wurden die halogenfreien isolierten Drähte in 300 mm lange Prüfkörper geschnitten, wobei jeder Prüfkörper derart in einen Eisen-Testkasten eingebracht wurde, daß er horizontal gehalten wurde, und die Spitze einer reduzierenden Flamme eines Bunsenbrenners mit einer Größe von 10 mm wurde 30 s unterhalb der Mitte des Prüfkörpers angeordnet, bis der Prüfkörper brannte, und nachdem die Flamme vorsichtig entfernt worden ist, wurde die Nachbrennzeit des Prüfkörpers gemessen. Ein Prüfkörper, dessen Nachbrennzeit innerhalb von 15 s lag, wurde mit „bestanden“ bewertet, und ein Prüfkörper, dessen Nachbrennzeit mehr als 15 s betrug, wurde mit „nicht bestanden“ bewertet.

(Zugdehnungstest und Zugfestigkeitstest)

[0101] Der Zugdehnungstest und der Zugfestigkeitstest wurden gemäß JASO D611-94 durchgeführt. Insbesondere wurden die halogenfreien isolierten Drähte in 150 mm lange Prüfkörper geschnitten, von denen die

Leiter entfernt wurden, so daß schlauchförmige Prüfkörper erhalten wurden, die nur aus den isolierenden Überzugsmaterialien bestanden, und dann wurden Bezugslinien in Abständen von 50 mm entlang der Mittellinie markiert. Als nächstes wurden die Prüfkörper bei Raumtemperatur von 23 ± 5 °C mit beiden Enden an Einspanneinrichtungen eines Zugtestgeräts angebracht und mit einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/min gezogen, und die Belastung und der Abstand zwischen den Bezugslinien zum Zeitpunkt des Reißen des Prüfkörpers wurden gemessen. Ein Prüfkörper, dessen Zugdehnung 125 % oder mehr betrug, wurde mit „bestanden“ bewertet, und ein Prüfkörper, dessen Zugdehnung unter 125 % lag, wurde mit „nicht bestanden“ bewertet. Ferner wurde ein Prüfkörper, dessen Zugfestigkeit 15,7 MPa oder mehr betrug, mit „bestanden“ bewertet, und ein Prüfkörper, dessen Zugfestigkeit unter 15,7 MPa lag, wurde mit „nicht bestanden“ bewertet.

(Verschleißbeständigkeitstest)

[0102] Der Verschleißbeständigkeitstest wurde mit einem Verfahren mit sich hin und herbewegender Klinge gemäß JASO D611-94 durchgeführt. Insbesondere wurden die halogenfreien isolierten Drähte in 750 mm lange Prüfkörper geschnitten und dann wurde bei Raumtemperatur von 25 °C eine Klinge in der Richtung ihres Schäfts über eine Länge von 10 mm auf einer Oberfläche des isolierenden Überzugsmaterials jedes der Prüfkörper, die an einem Tisch fixiert waren, hin und herbewegt, und die Anzahl der Hin- und Herbewegungen, bevor die Klinge aufgrund des Verschleißes des isolierenden Überzugsmaterials den Leiter berührte, wurde gezählt. Dabei wurde die Belastung, die auf die Klinge ausgeübt wurde, auf 7 N eingestellt, und die Klinge wurde so eingestellt, daß sie sich mit einer Geschwindigkeit von 50 Mal/min hin- und herbewegte. Dann wurde der Prüfkörper um 100 mm bewegt und um 90° im Uhrzeigersinn gedreht, und die vorstehend beschriebene Messung wurde wiederholt. Die Messung wurde bezüglich eines Prüfkörpers insgesamt drei Mal durchgeführt und ein Prüfkörper, dessen kleinste Anzahl der Hin und Herbewegungen 150 oder mehr betrug, wurde mit „bestanden“ bewertet, und ein Prüfkörper, dessen kleinste Anzahl der Hin und Herbewegungen unter 150 lag, wurde mit „nicht bestanden“ bewertet.

(Flexibilitätstest)

[0103] Der Flexibilitätstest wurde durch Bewerten der jeweiligen isolierten Drähte durch das Anföhnen beim Biegen per Hand durchgeführt. Insbesondere wurde ein isolierter Draht, der sich gut anfühlte, mit „bestanden“ bewertet, und ein isolierter Draht, der sich schlecht anfühlte, mit „nicht bestanden“ bewertet.

(Bearbeitbarkeitstest)

[0104] Der Bearbeitbarkeitstest bestand darin, daß geprüft wurde, ob Fransen gebildet wurden oder nicht, wenn Harz-überzogene Teile an den Enden der jeweiligen überzogenen Drähte abgezogen wurden, und Drähte, bei denen keine Fransen gebildet wurde, wurden mit „bestanden“ bewertet, und Drähte, bei denen eine Fransen gebildet wurde, wurden mit „nicht bestanden“ bewertet.

(Wärmebeständigkeitstest A)

[0105] In dem Wärmebeständigkeitstest A wurde einer der halogenfreien isolierten Drähte 72 Stunden einer Alterung bei 150 °C unterworfen und dann wurde der Draht auf seinen eigenen Durchmesser gewickelt. Ein Draht, bei dem das isolierende Überzugsmaterial nicht gerissen war, wurde mit „bestanden“ bewertet, und ein Draht, bei dem das isolierende Überzugsmaterial gerissen war, wurde mit „nicht bestanden“ bewertet.

(Wärmebeständigkeitstest B)

[0106] In dem Wärmebeständigkeitstest B wurde der Kabelbaum, spezieller der Kabelbaum, der durch Wickeln des Vinylchlorid-Klebebands um das gemischte Drahtbündel erhalten wurde, bei dem eine beliebige Anzahl von halogenfreien isolierten Drähten und eine beliebige Anzahl von Vinylchlorid-isolierten Drähten gemischt waren, 72 Stunden einer Alterung bei 150 °C unterworfen und dann wurde ein beliebiger halogenfreier isolierter Draht aus dem gemischten Drahtbündel entnommen und auf seinen eigenen Durchmesser gewickelt. Ein Draht, bei dem das isolierende Überzugsmaterial nicht gerissen war, wurde mit „bestanden“ bewertet, und ein Draht, bei dem das isolierende Überzugsmaterial gerissen war, wurde mit „nicht bestanden“ bewertet.

(Wärmebeständigkeitstest C)

[0107] In dem Wärmebeständigkeitstest C wurden die halogenfreien isolierten Drähte 10 Minuten in einem Ofen mit einer konstanten Temperatur von 200 °C stehengelassen und dann 4 Stunden unter einer Last von

300 g unter Verwendung eines Kopfes mit einer 0,7 mm breiten Oberseite unter Druck gesetzt. Dann wurde die Last entfernt und es wurde ein Stehspannungstest (1000 Volt für eine Minute) an den halogenfreien isolierten Drähten durchgeführt. Ein Draht, der dem Stehspannungstest standhielt, wurde mit „bestanden“ bewertet, und ein Draht, der dem Stehspannungstest nicht standhielt, wurde mit „nicht bestanden“ bewertet.

[0108] Der Aufbau der Bestandteile und die Ergebnisse der Bewertung der Zusammensetzungen sind in den folgenden Tabellen 1 bis 5 gezeigt.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
(A) Unvernetztes Basis-harz										
(a1) E150GM	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(a'1) MX002	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(B) Metallhydrat										
(b1) MAGNIFIN H10	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(C) Gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel										
(c1) Irganox1010	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel										
(d1) NOCRAC MB	5	5	5	5	5	5	0,5	20	0,1	25
(d2) NOCRAC MMB										
(d3) NOCRAC MBZ										
(E) Metalloxid										
(e1) Zinkoxid JIS2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Andere Bestandteile										
(x1) Tuffec H1041	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(y1) Irganox MD1024	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Flammhemmung	bestanden	bestanden							
Zugdehnung (%)	400	500	500	510	500	520	300	550	85
Zugfestigkeit (MPa)	30	35	35	37	35	35	18	34	16
Verschleißbeständigkeit (Anzahl der Male)	750	1200	1000	1000	900	1100	350	1200	350
Flexibilität	bestanden	bestanden							
Bearbeitbarkeit	bestanden	bestanden							
Wärmebeständigkeit A	bestanden	nicht be- standen	nicht be- standen						
Wärmebeständigkeit B (X)	bestanden	nicht be- standen	nicht be- standen						
Wärmebeständigkeit C	bestanden	bestanden							
X halogenfreier isolierter Drant (Anzahl der Drähte)	10	10	5	5	10	10	10	10	10
X Vinylchlorid-isolierter Drant (Anzahl der Drähte)	20	20	20	20	20	20	20	20	20

Tabelle 2

	Beispiel 8	Beispiel 9	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
(A) Unvernetztes Bassischarz				
(a1) E150GM	70	70	70	70
(a'1) MX002	30	30	30	30
(B) Metallhydrat				
(b1) MAGNIFIN H10	70	70	70	70
(C) Gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel				
(c1) Irganox1010	3	3	3	3
(D) Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel				
(d1) NOCRAC MB	5	5	5	5
(E) Metalloxid				
(e1) Zinkoxid JIS2	0,5	20	0,1	25
Andere Bestandteile				
(x1) Tuftec H1041	10	10	10	10
(y1) Irganox MD1024	1	1	1	1
Flammhemmung	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Zugdehnung (%)	500	350	480	300
Zugfestigkeit (MPa)	38	25	36	21
Verschleißbeständigkeit (Anzahl der Male)	1000	800	1200	500
Flexibilität	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Bearbeitbarkeit	bestanden	bestanden	bestanden	nicht bestanden
Wärmebeständigkeit A	bestanden	bestanden	nicht bestanden	bestanden
Wärmebeständigkeit B (X)	bestanden	bestanden	nicht bestanden	bestanden
Wärmebeständigkeit C	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
X halogenfreier isolierter Draht (Anzahl der Drähte)	10	10	10	10
X Vinylchlorid-isolierter Draht (Anzahl der Drähte)	20	20	20	20

Tabelle 3

	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Vergleichsbeispiel 8
(A) Unvernetztes Ba-									
sisharz									
(a1) E150GM	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(a1) MX002	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(B) Metallhydrat									
(b1) MAGNIFIN H10	70								
(b2) HIGILITE H42		70							
(b3) Magnesiumhydroxid									
(b4) Magnesiumhydroxid									
(b5) Magnesiumhydroxid									
(b6) Magnesiumhydroxid									
(C) Gehindertes pheno-									
lisches Antioxidations-									
mittel									
(c1) Irganox 1010	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) Schwefel-									
enthaltendes Antioxi-									
dationsmittel									
(d1) NOCRAC MB	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(E) Metalloxid									
(e1) Zinkoxid JIS2	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Andere Bestandteile									
(x2) Tufftec M1913	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(y1) Irganox MD1024	1	1	1	1	1	1	1	1	1

	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Vergleichsbeispiel 5	Vergleichsbeispiel 6	Vergleichsbeispiel 7	Vergleichsbeispiel 8
Flammhemmung	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	nicht bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Zugdehnung (%)	400	500	620	150	650	200	50	200	140	140
Zugfestigkeit (MPa)	30	35	41	18	40	20	13	14	11	11
Verschleißbeständigkeit (Anzahl der Male)	750	900	1600	250	1500	300	2000	120	130	100
Flexibilität	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	bestanden	bestanden
Bearbeitbarkeit	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Wärmebeständigkeit A	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Wärmebeständigkeit B (X)	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Wärmebeständigkeit C	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
X Halogenfreier isolierter Draht (Anzahl der Drähte)	10	10	10	10	10	5	10	10	10	10
X Vinylchlorid-isolierter Draht (Anzahl der Drähte)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

Tabelle 4

	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Vgl.-bsp. 9	Vgl.-bsp. 10
(A) Unvernetztes Basisharz (a1) E150GM (a'1) MX002	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30	70 30
(B) Metallhydrat (b1) MAGNIFIN H10	70	100	90	120	100	70	70
(C) Gehindertes phenolisches Anti-oxidationsmittel (c1) Irganox 1010 (c2) Irganox 3114 (c3) Irganox 1076 (c4) ADK A0-80	0,5	10	3	3	3	0,3	15
(D) Schwefel-enthaltendes Anti-oxidationsmittel (d1) NOCRAC MB	5	5	5	5	5	5	5
(E) Metallocid (e1) Zinkoxid JIS2	5	5	5	5	5	5	5
Andere Bestandteile (x2) Tuftec M1913 (y1) Irganox MD1024	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1
Flammhemmung	bestan- den	bestan- den	bestanden	bestan- den	bestan- den	bestan- den	bestan- den
Zugdehnung (%)	500	300	450	400	400	520	250
Zugfestigkeit (MPa)	35	23	32	28	30	36	18
Verschleißbeständigkeit (Anzahl der Male)	900	600	800	700	700	1200	300
Flexibilität	bestan- den	bestan- den	bestanden	bestan- den	bestan- den	bestan- den	bestan- den
Bearbeitbarkeit	bestan- den	bestan- den	bestanden	bestan- den	bestan- den	bestan- den	nicht bestan- den
Wärmebeständigkeit A	bestanden	bestanden	bestanden	bestan- den	bestan- den	nicht bestan- den	bestan- den
Wärmebeständigkeit B (X)	bestan- den	bestan- den	bestanden	bestan- den	bestan- den	nicht bestan- den	bestan- den
Wärmebeständigkeit C	bestan- den	bestan- den	bestanden	bestan- den	bestan- den	bestan- den	bestan- den
X halogenfreier isolierter Draht (Anzahl der Drähte) x Vinylchlorid-isolierter Draht (Anzahl der Drähte)	10 20	10 20	10 20	10 20	5 20	10 20	10 20

Tabelle 5

	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28	Beispiel 29
(A) Unvernetztes Ba-sisharz									
(a1) E150GM	70	90	40	70	80	100	95	30	
(a2) BC8			60	30	20				
(a'1) MX002	30	10					5		
(B) Metallhydrat									
(b1) MAGNIFIN H10	70	70	100	70	70	70	70	70	
(C) Gehindertes pheno- lisches Antioxidations- mittel									
(c1) Irganox 1010	3	3	3	3	3	3	3		
(D) Schwefel- enthaltendes Antioxida- tionsmittel									
(d1) NOCRAC MB	5	5	5	5	5	5	5	5	
(E) Metalloxid									
(e1) Zinkoxid JIS2	5	5	5	5	5	5	5	5	
Andere Bestandteile									
(x3) FG1901X	10	10	10				10	10	
(x4) Tuffec H1053					10				
(x5) HPR VR 103				20	1	10			
(y1) Irganox MD1024	1	1	1			1	1	1	

	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13
Flammhemmung	bestanden	bestanden	bestanden						
Zugdehnung (%)	400	500	300	500	480	600	520	180	
Zugfestigkeit (MPa)	30	35	23	35	26	40	36	15,2	
Verschleißbeständigkeit (Anzahl der Male)	750	900	600	900	700	2000	2500	100	
Flexibilität	bestanden	bestanden	bestanden						
Bearbeitbarkeit	bestanden	bestanden	bestanden						
Wärmebeständigkeit A	bestanden	bestanden	bestanden						
Wärmebeständigkeit B (X)	bestanden	bestanden	bestanden						
Wärmebeständigkeit C	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden	bestanden
X halogenfreier isolierter Draht (Anzahl der Drähte)	10	10	10	10	10	5	10	10	10
X Vinylchlorid-isolierter Draht (Anzahl der Drähte)	20	20	20	20	20	20	20	20	20

[0109] Es wurde gezeigt, daß die unvernetzten flammhemmenden Harzzusammensetzungen gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung jeweils nicht nur eine ausreichende Flammhemmung, ausrei-

chende mechanische Eigenschaften, wie z.B. Zugdehnung, Zugfestigkeit und Verschleißbeständigkeit, Flexibilität und Bearbeitbarkeit aufweisen, sondern auch eine ausreichende Wärmebeständigkeit über einen langen Zeitraum bereitstellen, ohne eine Verschlechterung der isolierenden Überzugsmaterialien zu verursachen, und zwar selbst dann nicht, wenn die Harzzusammensetzungen in Kabelbäumen als isolierende Überzugsmaterialien verwendet werden, die das Gemisch aus halogenfreien isolierten Drähten und Vinylchlorid-isolierten Drähten bedecken, und ferner eine hervorragende Verformungsbeständigkeit bereitstellen.

ZUSAMMENFASSUNG

[0110] Es werden eine unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung, die ausreichend Flammhemmung, mechanische Eigenschaften, Flexibilität und Bearbeitbarkeit besitzt und ebenso hervorragende Wärmebeständigkeit über einen langen Zeitraum bereitstellt, so daß sie bei der Verwendung unter hohen Temperaturen nur schwer schmilzt und ihr Material selbst bei der Verwendung in Kontakt mit einem Vinylchloridharzmaterial und dergleichen nicht verschlechtert, und ein isolierter Draht und ein Kabelbaum, bei denen diese verwendet wird, bereitgestellt. Die Zusammensetzung umfaßt (A) ein unvernetztes Basisharz, das ein Propylenharz, welches 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält, und ein thermoplastisches Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt, umfaßt, (B) ein Metallhydrat, (C) ein gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel, (D) ein Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel und (E) ein Metallocid. Polymethylpenten, eine Imidazolverbindung und ein Oxid von Zink werden bevorzugt als das thermoplastische Harz, die Bestandteile (D) bzw. (E) genutzt. Die Zusammensetzung wird als ein isolierendes Überzugsmaterial für einen halogenfreien isolierten Draht eingesetzt, der in einem Drahtbündel des Kabelbaums verwendet wird.

Patentansprüche

1. Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung, umfassend
(A) ein unvernetztes Basisharz, das
ein Propylenharz, welches 50 Gew.-% oder mehr Propylenmonomer enthält, und
ein thermoplastisches Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt,
umfaßt;
(B) ein Metallhydrat,
(C) ein gehindertes phenolisches Antioxidationsmittel;
(D) ein Schwefel-enthaltendes Antioxidationsmittel; und
(E) ein Metallocid.
2. Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das unvernetzte Basis-
harz (A) das Propylenharz zu 40 bis 90 Gew.-% und das thermoplastische Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C
oder mehr beträgt, zu 60 bis 10 Gew.-% enthält.
3. Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das thermoplas-
tische Harz, dessen Schmelzpunkt 180 °C oder mehr beträgt, Polymethylpenten ist.
4. Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei 100
Gewichtsteile des unvernetzten Basisharzes (A):
30 bis 250 Gewichtsteile des Metallhydrats (B);
0,3 bis 15 Gewichtsteile des gehinderten phenolischen Antioxidationsmittels;
0,3 bis 30 Gewichtsteile des Schwefel-enthaltenden Antioxidationsmittels; und
0,3 bis 30 Gewichtsteile des Metallocids (E) enthalten.
5. Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das
Schwefel-enthaltende Antioxidationsmittel (D) eine Imidazolverbindung ist.
6. Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das
Metallocid (E) ein Oxid von mindestens einem Metall ist, das aus Zink (Zn), Aluminium (Al), Magnesium (Mg),
Blei (Pb) und Zinn (Sn) ausgewählt ist.
7. Unvernetzte flammhemmende Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das
Metallhydrat (B) eines von Magnesiumhydroxid und Aluminiumhydroxid ist.
8. Halogenfreier isolierter Draht, der einen Leiter umfaßt, der mit der unvernetzten flammhemmenden
Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 überzogen ist.

9. Kabelbaum, umfassend:
eines von einem Einfach-Drahtbündel, das nur die halogenfreien isolierten Drähte gemäß Anspruch 8 einschließt, und einem gemischten Drahtbündel, das mindestens die halogenfreien isolierten Drähte nach Anspruch 8 und Vinylchlorid-isolierte Drähte einschließt, und
ein Kabelbaumschutzmaterial zum Überziehen des Drahtbündels, bei dem eine von einer halogenfreien Harzzusammensetzung, einer Vinylchloridharz-Zusammensetzung und einer von der Vinylchloridharz-Zusammensetzung verschiedenen Halogen-enthaltenden Harzzusammensetzung als Basismaterial verwendet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen